

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265737

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 D 183/10
201/02

識別記号

F I

C 0 9 D 183/10
201/02

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平9-69908

(22)出願日

平成9年(1997)3月24日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 鹿野 美紀

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 福地 良寿

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 コーティング用樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 基材との密着性、加工性、各種の耐候性に優れ、撥水、撥インキ、防汚、水の滑落、着雪防止等の各種の機能性を有し、安価なコーティング用樹脂組成物。

【解決手段】 表面エネルギーの低いケイ素原子を含む重合体が塗膜の表面に局在化することを利用して、架橋性官能基を有する重合体に、架橋性の官能基とポリオルガノシロキサン鎖を有する共重合体を混合することにより、少ないケイ素含有量で各種の塗膜性能の高い塗膜を形成する。炭素炭素不飽和二重結合とポリオルガノシロキサン鎖を有する単量体 (a) 1~80重量%、一分子中に炭素炭素不飽和二重結合と架橋性の官能基を有する単量体 (b) 10~80重量%、からなる重合体 (A) と、架橋性の官能基を有する単量体 (b) 10~100重量%、その他の単量体 (c) 0~90重量%との重合体 (B) とからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一分子中に炭素炭素不飽和二重結合とポリオルガノシロキサン鎖を有する単量体(a) 1~80重量%、および一分子中に炭素炭素不飽和二重結合と架橋性の官能基を有する単量体(b) 10~80重量%、および(a)と(b)以外の一分子中に炭素炭素不飽和二重結合を有する単量体(c) 0~89重量%からなる重合体(A)と、一分子中に炭素炭素不飽和二重結合と架橋性の官能基を有する単量体(b) 10~100重量%、および(a)と(b)以外の一分子中に炭素炭素不飽和二重結合を有する単量体(c) 0~90重量%との重合体(B)とからなることを特徴とするコーティング用樹脂組成物。

【請求項2】 一分子中に炭素炭素不飽和二重結合と架橋性の官能基を有する単量体(b)の架橋性の官能基が、加水分解性シリル基、カルボキシル基、イソシアノ基、エポキシ基、N-メチロール基、N-アルコキシメチル基、またはヒドロキシル基から選ばれる少なくとも1種の官能基である請求項1記載のコーティング用樹脂組成物。

【請求項3】 重合体(A)と重合体(B)の合計に対して、単量体(a)が0.05~10重量%であることを特徴とする請求項1ないし2記載のコーティング用樹脂組成物。

【請求項4】 架橋剤として、重合体(A)及び重合体(B)の架橋性の官能基と反応可能な反応性官能基を有する化合物を1種類以上含むことを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載のコーティング用樹脂組成物。

【請求項5】 更に重合体(A)及び重合体(B)の架橋反応を促進させる架橋触媒を含むことを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載のコーティング用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コーティング用樹脂組成物に関するものである。

【0002】 近年、様々な基材表面への、撥水、撥インキ、防汚、水の滑落、着雪防止等の各種の機能性の付与が求められており、この様な機能が、着雪防止、貼り紙防止、落書き防止、油の付着防止、水滴の付着防止、汚れ防止、防菌等の各種用途、さらには印刷版材料や、印刷版関連製品等に利用されている。これらの機能を基材表面に付与する方法として、表面に高分子フィルム等を貼り付けるという方法が、広く知られている。しかし、この方法は、フィルム張り付けに手間がかかり、基材との密着性、加工性も不充分な場合が多く、またコスト的にも高価であった。その他に、コーティングによりこれらの機能を発現させるという方法が挙げられる。その一つとして、例えば、種々の含フッ素化合物のコーティングが提案されているが、上述のような機能を十分に発現

させるためには、化合物のフッ素含有量を多くしなければならず、多量のフッ素を含有させた場合、フッ素が高価であるため材料のコストが上がってしまうという欠点があった。また、フッ素系の樹脂を用いた場合の多くは、加工性が非常に悪いという問題点があった。フッ素化合物と並んで、シリコーン系の化合物やコーティング剤も、よく知られているが、フッ素系と同様シリコーン系の材料は高価であり、また、シリコーン系樹脂自体、基材との密着性が非常に悪く、さらに他の一般的な樹脂との相溶性も悪く混合することが困難であるため、固定し難いという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、基材との密着性、加工性、各種の耐候性に優れ、撥水、撥インキ、防汚、水の滑落、着雪防止等の各種の機能性を有し、さらにケイ素の含有量が少ないため安価なコーティング用樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

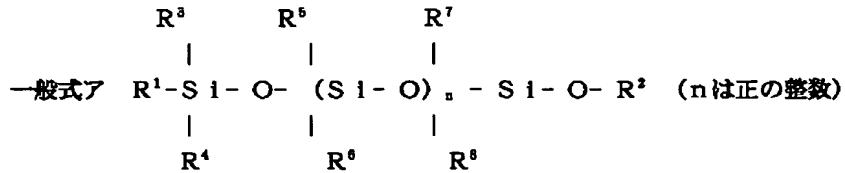
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、表面エネルギーの低いケイ素原子を含む重合体が塗膜の表面に局在化することを利用して、架橋性官能基を有する重合体に、架橋性の官能基とポリオルガノシロキサン鎖を有する共重合体を混合することにより、少ないケイ素含有量で各種の塗膜性能の高い塗膜を形成することに成功した。

【0005】 すなわち本発明は、一分子中に炭素炭素不飽和二重結合とポリオルガノシロキサン鎖を有する単量体(a) 1~80重量%、一分子中に炭素炭素不飽和二重結合と架橋性の官能基を有する単量体(b) 10~80重量%、および(a)と(b)以外の一分子中に炭素炭素不飽和二重結合を有する単量体(c) 0~89重量%からなる重合体(A)と、一分子中に炭素炭素不飽和二重結合と架橋性の官能基を有する単量体(b) 10~100重量%、および(a)と(b)以外の一分子中に炭素炭素不飽和二重結合を有する単量体(c) 0~90重量%との重合体(B)とからなることを特徴とするコーティング用樹脂組成物に関する。

【0006】 また、一分子中に炭素炭素不飽和二重結合と架橋性の官能基を有する単量体(b)の架橋性の官能基が、加水分解性シリル基、カルボキシル基、イソシアノ基、エポキシ基、N-メチロール基または、N-アルコキシメチル基、ヒドロキシル基から選ばれる少なくとも1種の官能基である上記コーティング用樹脂組成物に関する。さらに、重合体(A)と重合体(B)の合計に対して、単量体(a)が0.05~10重量%であることを特徴とする上記コーティング用樹脂組成物に関する。さらに、架橋剤として、重合体(A)及び重合体(B)の架橋性の官能基と反応可能な反応性官能基を有する化合物を1種類以上含むことを特徴とする上記コーティング用樹脂組成物に関する。さらに、重合体(A)

及び重合体(B)の架橋反応を促進させる架橋触媒を含むことを特徴とする上記コーティング用樹脂組成物に関する。

【0007】



R^1 : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_m-$

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-$ 、 または $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_m-$ (m は0~10の整数)

R^2 : 水素、メチル基、または R^1 と同じ官能基

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 : アルキル基、フェニル基、水酸基、カルボキシル基から選ばれる。

【0008】具体的には、例えば東芝シリコーン(株)製のTSL9705などの片末端ビニル基含有ポリオルガノシロキサン化合物、チッソ(株)製のサイラブレンFM-0711、FM-0721、FM-0725などの片末端(メタ)アクリロキシ基含有ポリオルガノシロキサン化合物等が挙げられる。一分子中に炭素炭素不飽和二重結合とポリオルガノシロキサン鎖を有する単量体(a)は撥水性、撥油性、防汚性、滑り性、着雪防止性等の表面特性を塗膜に付与する為に不可欠のものであり、要求性能に応じてこれらの内から1種類、あるいは2種類以上を混合して使用でき、1~80重量%の共重合比率で用いられるが、十分な表面特性を得るためにには5重量%以上共重合する事が望ましく、さらに基材との密着性、強靭性等の塗膜性能、ハロゲン原子を含まない溶剤への溶解性を十分得るためにには60重量%以下の共重合比率にすることが望ましい。

【0009】一分子中に炭素炭素不飽和二重結合と架橋性の官能基を有する単量体(b)は、塗工後に架橋させて、基材と密着した硬質な塗膜を形成するために用いられる。架橋性の官能基としては、加水分解性シリル基、カルボキシル基、イソシアノ基、エポキシ基、N-メチロール基または、N-アルコキシメチル基、ヒドロキシ基が挙げられ、特に加水分解性シリル基を有する単量体を用いた場合には、硬質な塗膜が得られる。加水分解性シリル基を有する単量体(b)の例としては、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどの(メタ)アクリロキシアルキルアルコキシラン、(メタ)アクリロキシアルキルアルコキシラン、トリメトキシビニルシラン、ジメトキシエチルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリエトキシリルシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シランなどが挙げられる。

【発明の実施の形態】本発明を構成する(A)成分で用いられる一分子中に炭素炭素不飽和二重結合とポリオルガノシロキサン鎖を有する単量体(a)は、一般式アで表される。

【0010】また、カルボキシル基を有する単量体(b)の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、ステレンスルホン酸などが挙げられる。また、イソシアノ基を有する単量体(b)の例としては、(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルイソシアネートなどの他、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ(メタ)アクリレートを、トルエンジソシアネート、イソホロンジイソシアネート、コロネートなどのポリイシアネートと反応させて得られるものが挙げられる。また、エポキシ基を有する単量体(b)の例としては、グリジルメタクリレート、グリジルシンナメート、グリジルアリルエーテル、グリジルビニルエーテル、ビニルシクロヘキサンモノエポキサイド、1、3-ブタジエンモノエポキサイドなどが挙げられる。

【0011】また、N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基を有する単量体(b)の例としては、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのN-モノアルコキシメチル基を有する(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N、N-ジ(メトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N、N-ジ(エトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N、N-ジ(プロポキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N、N-ジ(ブトキシメチル)(メタ)アクリルアミドなどのN、N-ジアルコキシメチル基を有する(メタ)アクリルアミドが挙げられる。またヒドロキシル基を有する単量体(b)の例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0012】要求性能に応じてこれらの内から1種、ま

たは2種以上を混合して用いることができる。また、重合体(A)中で用いるものと、重合体(B)中で用いるものとは、必ずしも、同一である必要はない。単量体(b)は、重合体(A)中では、10~80重量%の共重合比率で用いられる。10重量%より小さい場合は、充分な硬度が得られず、80重量%より大きい場合は、塗膜の表面性能が不充分となる場合がある。また、重合体(B)中では、10~100重量%、好ましくは20~80%の共重合比率で用いられる。10重量%より小さい場合は、充分な硬度が得られない。

【0013】本発明で用いられる(a)、(b)以外の分子中に炭素炭素不飽和二重結合を有する単量体

(c)は、硬度、強靭性、耐擦傷性、光沢向上等の様々な塗膜物性付与のために用いられる。この単量体として(i) (メタ)アクリル酸誘導体、(ii)芳香族ビニル単量体、(iii)オレフィン系炭化水素単量体、(iv)ビニルエステル単量体、(v)ビニルハライド単量体、(vi)ビニルエーテル単量体等があげられる。

(i) (メタ)アクリル酸誘導体の例として、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸塩、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等が上げられる。

【0014】(ii)芳香族ビニル単量体の例として、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、クロロスチレン等が上げられる。

(iii)オレフィン系炭化水素単量体の例として、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブチレン、イソブレン、1-4-ペンタジエン等が上げられる。

(iv)ビニルエステル単量体の例として、酢酸ビニル等が上げられる。

(v)ビニルハライド単量体の例として、塩化ビニル、塩化ビニリデン、モノフルオロエチレン、ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン等が上げられる。

(vi)ビニルエーテル単量体の例として、ビニルメチルエーテル等が上げられる。これらは、2種以上用いても良い。単量体(c)は、重合体(A)中では、0~89重量%で用いられる。また、重合体(B)中では、0~90重量%で用いる。90重量%より大きい場合は、基材との十分な密着性が得られない。また、重合体(A)との相溶性が低下し、均一かつ良好な塗膜が得られない。

【0015】重合体(A)および重合体(B)は、公知の方法、例えば、溶液重合で得られる。用いる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテルなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジ

エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類などの使用が可能である。溶媒は2種以上の混合物でもよい。合成時の単量体の仕込み濃度は、0~80重量%が好ましい。

【0016】重合開始剤としては、通常の過酸化物またはアゾ化合物、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾイソブチルバレノニトリル、アゾビスイソブチロニトリル、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルペルベンゾエート、t-ブチルペルオクトエート、クメンヒドロキシペルオキシドなどが用いられ、重合温度は、50~140℃、好ましくは70~140℃である。得られる重合体の好ましい平均重量分子量は、重合体(A)、重合体(B)共に、2,000~100,000である。

【0017】また、本発明においては、組成物中の架橋性の官能基を架橋させるために、種々の架橋剤を必要に応じて用いることができる。代表的な架橋剤としては、ヘキサメチロール化メラミン、ヘキサメトキシメチル化メラミン、ヘキサブトキシメチル化メラミンなどのアルキロール基またはアルコキシ基を有するメラミン系化合物、シアヌール酸、アンメリド、メラミン、ベンゾグアナミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアミノピリジン、ベンゾグアナミン樹脂、メタノール変性メラミン樹脂、尿素樹脂などのアミノ樹脂、ヒドラジン、ADHなどのヒドラジン系化合物、エチレンジアミン、プロパンジアミン、ブタンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサンジアミン、ジアミノオクタン、ジアミノデカン、ジアミノドデカン、2-5-ジメチル-2,5-ヘキサメチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミンなどの直鎖状ジアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,9-ビス(3-アミノブロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ

[5,5]ウンデカン、1,4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ビペラジン、m-キシレンジアミン、ポリシクロヘキシルポリアミン、ビス(アミノメチル)ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、メチレンビス(フランメタンアミン)などの環状ジアミン1,6-ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ジエチレントリアミンなどのポリアミン、

【0018】トルイレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシア

ネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、m-キシリジイソシアネート、p-キシリジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート、あるいは、これらとグリコール類またはジアミン類との両末端イソシアネートアダクト体、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、コロネートしなどの多価イソシアネート、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ヘキサン二酸、クエン酸、マレイン酸、メチルナディク酸、ドデセニルコハク酸、セバシン酸、ピロメリット酸、ヘキサヒドロタル酸、テトラヒドロタル酸などのジカルボン酸、及びこれらの酸無水物グリオキザル、テレタルアルデヒドなどのジアルデヒド、グリシン、アラニンなどのアミノ酸および、そのラクタム、クエン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、6-ヒドロキシペンタン酸などのヒドロキシカルボン酸およびそのラクトン、

【0019】1、4-ブタンジオール、2、3-ブタンジオール、などのジオール、1、1、1-トリメチロールプロパンエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、エリスリトール、アラビトール、キシリトール、ソルビトール、ズルシトール、マンニトール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、グアヤコール、ヘキシルレゾルシン、ピロガロール、トリヒドロキシベンゼン、フロログルシン、ジメチロールフェノールなどの多価アルコール、または多価フェノール系化合物、またはこれらのアルコキシ変性物、

【0020】エチレングリコールジグリジルエーテル、プロピレングリコールジグリジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリジルエーテル、1、6-ヘキサンジオールジグリジルエーテル、タル酸ジグリジルエステルなどのビスエポキシ化合物、油化シェルエポキシ社製、商品名エピコート801、802、807、815、827、828、834、815X、815XA1、828EL、828XA、1001、1002、1003、1055、1004、1004AF、1007、1009、1010、1003F、1004F、1005F、1100L、834X90、1001B80、1001X70、1001X75、1001T75、5045B80、5046B80、5048B70、5049B70、5050T60、5050、5051、152、154、180S65、180H65、1031S、1032H60、604、157S70などのエポキシ樹脂、ピロりん酸、亜りん酸エチル、ビスフェノールA変性ポリりん酸、亜りん酸トリフェニルなどのりん化合物、りん酸ジクロリド化合物などが挙げられる。

【0021】これらの架橋剤の中で、カルボキシル基を有する単量体(b)を用いた場合は、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ジアミン、ポリアミン、ジイソシアネート、ビスエポキシ化合物、エポキシ樹脂などの使用が好ましい。また、イソシアノ基を有する単量体(b)を用いた場合は、ヒドロジン系化合物、ジアミン類、ジカルボン酸およびその無水物、ジオール、多価アルコールまたは多価フェノール系化合物、ビスエポキシ化合物、エポキシ樹脂などの使用が好ましい。また、エポキシ基を有する単量体(b)を用いた場合は、ジカルボン酸およびその無水物、多価アルコールまたは多価フェノール系化合物、またはこれらのアルコキシ変性物、アミノ樹脂、ジイソシアネート、多価イソシアネート、アミノ酸および、そのラクタム、ヒドロキシカルボン酸およびそのラクトン、ジアミン、ポリアミンなどの使用が好ましい。

【0022】また、N-メチロール基または、N-アルコキシメチル基を有する単量体(b)を用いた場合は、ジカルボン酸、アルキロール基またはアルコキシ基を有するメラミン系化合物、アミノ樹脂系化合物などの使用が好ましい。また、ヒドロキシル基を有する単量体(b)を用いた場合は、アミノ樹脂、ジアミン、ポリアミン、ジイソシアネート、ジアルデヒド、ビスエポキシ化合物、エポキシ樹脂、りん化合物、りん酸ジクロリド化合物などの使用が好ましい。これらの架橋剤は2種類以上使用してもよく、その総使用量は樹脂組成物100重量%に対して1~500重量%、好ましくは10~200重量%の範囲である。

【0023】また、本発明においては、組成物中の架橋性の官能基の架橋反応、もしくは架橋性の官能基と架橋剤との架橋反応を促進させるために、それぞれの官能基に応じて、種々の架橋触媒を用いることができる。代表的な架橋触媒としては、アルミニウムトリアセチルアセトネット、鉄トリアセチルアセトネット、マンガンテトラアセチルアセトネット、ニッケルテトラアセチルアセトネット、クロムヘキサアセチルアセトネット、チタンテトラアセチルアセトネット、コバルトテトラアセチルアセトネットなどの金属錯化合物、アルミニウムエトキシド、アルミニウムプロポキシド、アルミニウムブトキシド、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンブトキシドなどの金属アルコキシド、

【0024】酢酸ナトリウム、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレートジブチル錫ジ(2-エチルヘキソエート)などの金属塩化合物、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、リン酸、モノアルキルリン酸、ジアルキルリン酸、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのリン酸エステル、モノア

ルキル亜リン酸、ジアルキル亜リン酸などの酸性化合物、

【0025】p-トルエンスルホン酸、無水フタル酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ギ酸、酢酸、イタコン酸、シュウ酸、マレイン酸などの酸及びそれらのアンモニウム塩、低級アミン塩、多価金属塩、水酸化ナトリウム、リチウムクロライド、ジエチル亜鉛、テトラ(n -ブトキシ)チタン、などの有機金属化合物、ジシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルエチルアミンなどのアミン類などが挙げられる。

【0026】これらの架橋触媒の中で、加水分解性シリル基を有する单量体(b)を用いた場合は、金属錯化合物、金属アルコキシド、金属塩化合物、酸性化合物などの使用が好ましい。特に、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレートなどの錫化合物およびp-トルエンスルホン酸などの使用が好ましい。また、カルボキシル基を有する单量体(b)を用いた場合は、酸及びそれらのアンモニウム塩、低級アミン塩、多価金属塩などの使用が好ましい。また、イソシアノ基を有する单量体(b)を用いた場合は、アミン類、金属塩化合物などの使用が好ましい。

【0027】また、エポキシ基を有する单量体(b)を用いた場合は、有機金属化合物、アミン類などの使用が好ましい。また、N-メチロール基または、N-アルコキシメチル基を有する单量体(b)を用いた場合は、酸、およびそれらのアンモニウム塩、低級アミン塩、多価金属塩などの使用が好ましい。また、ヒドロキシル基を有する单量体(b)を用いた場合は、酸性化合物、酸及びそれらのアンモニウム塩、低級アミン塩、多価金属塩、などの使用が好ましい。これらの架橋触媒は2種類以上使用してもよく、その総使用量は樹脂組成物100重量%に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲である。

【0028】また、本発明においては、さらに、シランカップリング剤を、必要に応じて用いることができる。シランカップリング剤の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの4官能シラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -モルホリノプロピルトリメトキシシランな

どの3官能シラン、さらに上記3官能シランの一部がアルキル基、フェニル基、ビニル基などで置換された2官能シラン、例えば、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。また、これらの化合物の加水分解物、部分縮合物などを用いることができる。シランカップリング剤は、重合体(A)と重合体(B)の合計に対して1~40重量%、好ましくは、3~20重量%の量で使用する。

【0029】また、本発明においては、さらに、オルガノシリカゾルを必要に応じて用いることができる。オルガノシリカゾルとは、有機溶媒にコロイダルシリカを安定に分散させたコロイド溶液である。代表的なものとして、たとえば日産化学工業(株)社製の商品名IPA-ST, MIBK-ST, MA-ST-M, EG-ST, EG-ST-ZL, NPC-ST, DMAc-ST, DMAc-ST-ZL, XBA-ST, メタノールシリカゾル等が上げられる。オルガノシリカゾルは本発明の(A)、(B)に対して10~80重量%、好ましくは20~60重量%の量で使用する。10重量より小さい場合には撥水性向上の効果が小さく、80重量%より大きい場合には基材との密着性が損なわれる。

【0030】本発明においては、必要に応じ本発明による効果を妨げない範囲で、充填剤、チクソトロピー付与剤、着色顔料、体质顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、熱伝導性改良剤、可塑剤、ダレ防止剤、防汚剤、防腐剤、殺菌剤、消泡剤、レベリング剤、硬化剤等の各種の添加剤を添加してもよい。

【0031】本発明のコーティングは、重合体(A)、重合体(B)、必要に応じて架橋剤、架橋触媒、シランカップリング剤、及び添加剤を溶剤に混合溶解して得られる。溶剤は、メタノール、エタノール、プロパンオール、ブタノール、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテルなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類などの内から樹脂の組成に応じ適当なものを使用する。溶剤は2種以上用いてもよい。混合方法に特に限定はないが、通常は、重合時に使用した重合体溶液をそのまま混合し、攪拌羽根、振とう攪拌機、回転攪拌機などで攪拌すればよい。塗工性などの向上のために、さらに溶媒を追加したり、濃縮してもよい。また、重合体(A)と重合体(B)の混合比率は、单量体(a)が、重合体

(A) と重合体 (B) の合計量のの0.05~10重量%となるようにすることが好ましい。0.01重量%より小さい場合は、充分な塗膜の表面特性が得られず、10重量%より大きい場合は、充分な塗膜硬度が得られず、また、コストも高くなる。

【0032】こうして得られたコーティング剤は、撥水性、撥インキ性、防汚性、水の滑落性、着雪防止性等の各種の機能が必要とされる個所に塗布され、基材との密着性、加工性、各種の耐候性に優たるコーティングがなされる。塗布方法には特に限定はないが、浸漬塗装、吹き付け塗装、刷毛塗りなどで塗布ができる。塗装されたコーティングは、風乾または30~300°Cで数秒~数週間加熱することにより、強靭な塗膜を得ることができ

る。

【0033】本発明のコーティングは、自動車用のフロントガラス、リアガラス、ドアガラス、フェンダーミラー、ドアミラー及び鉄道、飛行機等の輸送用機器用のガラス、高層建築の窓ガラス、一般窓ガラス、酵素等保存用ガラス瓶、アンプル瓶、試薬保存瓶、その他一般に使用されるガラス瓶、鏡等のガラス製品、更に、医療関連分野、食品、工業、農業等の各種産業分野及び一般家庭において使用されるプラスチック製品、各種フィルム製品、金属製品、コンクリート、セラミック製品、布、皮革製品等で、撥水性、撥油性、防汚性、耐候性等が必要とされる各種の用途、例えば、撥水性ガラス、防曇鏡、酵素、試薬等非付着性ガラス瓶、防菌、防黴性プラスチック、インクジェットプリンターヘッド、着雪、着氷防止塗装板、厨房用防汚アルミシート、水無しオフセット版等の印刷版材料、オフセット印刷で使用する捨て版用塗料、及びその他の印刷版関連製品等に使用可能である。

【0034】

【実施例】 以下、実施例により、本発明を詳細に説明する。

(合成例A1) チツソ(株) 製サイラプレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)50g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート36g、メチルメタクリレート14g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80°Cまで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約19,000の重合体(A1)溶液を得た。

【0035】(合成例A2) チツソ(株) 製サイラプレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)10g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート36g、メチルメタクリレート54g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装

置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80°Cまで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約13,000の重合体

(A2) 溶液を得た。

【0036】(合成例A3) チツソ(株) 製サイラプレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)5g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート36g、メチルメタクリレート59g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80°Cまで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約14,000の重合体(A3)溶液を得た。

【0037】(合成例A4) チツソ(株) 製サイラプレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)90g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80°Cまで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約11,000の重合体(A4)溶液を得た。

【0038】(合成例A5) チツソ(株) 製サイラプレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)5.0g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10g、メチルメタクリレート40g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80°Cまで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約18,000の重合体(A5)溶液を得た。

【0039】(合成例A6) チツソ(株) 製サイラプレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)0.1g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート36g、メチルメタクリレート63.9g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80°Cまで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約13,000の重合体(A6)溶液を得た。

【0040】(合成例A7) チツソ(株) 製サイラプレ

ーンFM-0721(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)50g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート36g、メチルメタクリレート14g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約16,000の重合体(A7)溶液を得た。

【0041】(合成例A8)チツソ(株)製サイラブレーンFM-0725(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)50g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート36g、メチルメタクリレート14g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約15,000の重合体(A8)溶液を得た。

【0042】(合成例A9)チツソ(株)製サイラブレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)50g、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン50g、イソプロピルアルコール(IPA)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約15,000の重合体(A9)溶液を得た。

【0043】(合成例A10)チツソ(株)製サイラブレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)50g、アクリル酸28g、メチルメタクリレート22g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約12,000の重合体(A10)溶液を得た。

【0044】(合成例A11)チツソ(株)製サイラブレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)50g、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート30g、メチルメタクリレート20g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行

い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約17,000の重合体(A11)溶液を得た。

【0045】(合成例A12)チツソ(株)製サイラブレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)50g、グリシジルメタクリレート30g、メチルメタクリレート20g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約14,000の重合体(A12)溶液を得た。

【0046】(合成例A13)チツソ(株)製サイラブレーンFM-0711(片末端メタクリロキシ基含有ポリシロキサン化合物)50g、N,N-ジ(メトキシメチル)メタクリルアミド30g、メチルメタクリレート20g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約15,000の重合体(A13)溶液を得た。

【0047】(合成例A14)2-(パフルオロオクチル)エチルメタクリレート50g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート36g、メチルメタクリレート14g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約12,000の重合体(A14)溶液を得た。

【0048】(合成例B1)2-ヒドロキシエチルメタクリレート36g、メチルメタクリレート50g、ブチルメタクリレート14g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約17,000の重合体(B1)溶液を得た。

【0049】(合成例B2) γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン100gイソプロピルアルコール(IPA)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイ

ソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約21,000の重合体(B2)溶液を得た。

【0050】(合成例B3)アクリル酸28g、メチルメタクリレート36g、ブチルメタクリレート36g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80°Cまで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約19,000の重合体(B3)溶液を得た。

【0051】(合成例B4)メタクリロイルオキシエチルイソシアネート30g、メチルメタクリレート50g、ブチルメタクリレート20g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80°Cまで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約15,000の重合体(B4)溶液を得た。

【0052】(合成例B5)グリシジルメタクリレート50g、メチルメタクリレート50g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しな

表1

例	重合体(A)	重合体(B)	架橋剤、架橋触媒	添加量
実施例1	A1 1g	B1 99g	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g
実施例2	A2 1g	B1 99g	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g
実施例3	A3 10g	B1 90g	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g
実施例4	A7 1g	B1 99g	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g
実施例5	A8 1g	B1 99g	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g
実施例6	A9 1g	B2 99g	架橋剤 ; ハラトルエンスルホン酸 1g	
実施例7	A10 1g	B3 99g	架橋剤 ; エピコート828 60g 架橋触媒 ; トリエチルアミン 1g	
実施例8	A11 1g	B4 99g	架橋剤 ; ヘキサメチルジコール 19g 架橋触媒 ; オクチル酸スズ 1g	
実施例9	A12 1g	B5 99g	架橋剤 ; アジピン酸 25g 架橋触媒 ; トリエチルアミン 1g	
実施例10	A13 1g	B6 99g	架橋剤 ; ハラトルエンスルホン酸 1g	
比較例1	A1 100g	なし	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g
比較例2	A4 1g	B1 99g	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g
比較例3	A5 1g	B1 99g	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g
比較例4	A6 1g	B1 99g	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g
比較例5	A14 1g	B1 99g	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g
比較例6	A14 100g	なし	架橋剤 ; SUMIDURE L-75	30g

がら80°Cまで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行い重量平均分子量約13,000の重合体(B5)溶液を得た。

【0053】(合成例B6)N,N-ジ(メトキシメチル)メタクリルアミド30g、メチルメタクリレート20g、ブチルメタクリレート50g、メチルエチルケトン(MEK)200gを冷却管、攪拌装置、温度計を備えた4つロフラスコに仕込み、攪拌しながら80°Cまで昇温してアゾビスイソブチロニトリル1.6gを加えて2時間重合反応を行い、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.4部を加えて2時間重合を行った。

【0054】(実施例1~10、比較例1~6)こうして得られた重合体(A)と重合体(B)それぞれの溶液を、固形分換算で表1に示す重量となるよう混合した。各実施例、及び比較例で用いた重合体(A)、重合体

(B)はそれぞれ表1に示す。架橋剤、架橋触媒として表1に示した化合物を、溶液の固形分に対して表1に示した重量加え、さらにMEKを加えて固形分濃度10%の塗液を得た。これらの塗液を膜厚0.5mmのアルミシートに1miliのアプリケーターを用いて塗工し、250°Cの電気オーブン中で30秒間加熱硬化させた。

【0055】

* SUMIDURE L-75 : 住友バイエルウレタン(株)社製イソシアネート系硬化剤

エピコート828 : 油化シェルエポキシ(株)社製エポキシ樹脂

【0056】このように塗工されたアルミシートについて、各種の試験を行った。試験方法は以下の通りである。

撥水性：接触角計で純水に対する塗膜表面の接触角を測定した。試験結果を表2に示す。

ラビング耐性：酢酸エチル含浸紙ウェスで、塗膜表面を50回ラビングした後の純水との接触角を測定した。試験結果を表2に示す。

滑落性：45°に傾けた基材上に、純水を徐々に滴下して行き、滑落したときの滴下量を測定した。試験結果を表2に示す。

撥インキ性：以下の1～3の作業を行った後、塗膜上のインキの残り具合を目視にて評価した。1. オフセット印刷用インキをゴムローラーにて塗膜上に塗工する。2. 新

聞用紙をインキの上にのせ、ゴムローラーで加圧し、インキを紙に転写させる。3. 2の作業を10回繰り返す。試験結果を表3に示す。

防汚性：塗膜上に油性マジックで線引きし、24時間放置した後、エタノール含浸紙ウェスにてふき取、汚れの度合いを目視にて評価した。それぞれの試験結果を表3に示す。

加工性：JISZ2247に準拠したエリクセン試験A方法で、基材のアルミシートに割れが発生する直前まで押しつけたとき、塗膜に割れが発生するか否かを目視にて評価した。試験結果を表3に示す。

塗工性：塗工時の塗膜表面が均一且つ平滑であるか、目視にて評価を行った。試験結果を表3に示す。

【0057】

表2

例	撥水性 (純水との接触角)	ラビング耐性 (ラビング後の純水との接触角)	滑落性 (45°での滑落水量)
実施例1	102°	98°	16μl
実施例2	99°	96°	16μl
実施例3	98°	96°	16μl
実施例4	103°	97°	16μl
実施例5	103°	99°	16μl
実施例6	103°	98°	16μl
実施例7	102°	97°	16μl
実施例8	101°	98°	16μl
実施例9	101°	96°	16μl
実施例10	100°	98°	16μl
比較例1	102°	101°	16μl
比較例2	104°	80°	16μl
比較例3	102°	82°	16μl
比較例4	80°	78°	48μl
比較例5	110°	105°	56μl
比較例6	112°	106°	56μl

【0058】

表3

例	撥インキ性	防汚性	加工性	塗工性
実施例1	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
実施例2	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
実施例3	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
実施例4	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
実施例5	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
実施例6	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
実施例7	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し

実施例 8	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
実施例 9	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
実施例10	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
比較例 1	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ有り
比較例 2	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
比較例 3	インキ残り無し	残マジック無し	割れ無し	塗工ムラ無し
比較例 4	インキ残り有り	残マジック有り	割れ無し	塗工ムラ無し
比較例 5	インキ残り多い	残マジック有り	割れ無し	塗工ムラ無し
比較例 6	インキ残り多い	残マジック有り	割れ発生	塗工ムラ有り

【発明の効果】以上述べたように本発明は架橋性官能基を有する重合体と、架橋性の官能基とポリオルガノシリキサン鎖を有する共重合体との混合物を採用したことにより、ごく少量のケイ素しか含有していないにも関わらず、高い撥水性、撥インキ性、滑り性、防汚性を有し、

更には、共に架橋性官能基を有する2種類の共重合体を架橋させることにより、基材との密着性が高く、強靭で、且つ加工性、耐候性に優れた、安価な高機能性塗膜を得ることができた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.